



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08295846 A**(43) Date of publication of application: **12.11.96**

(51) Int. Cl

**C09D183/04**  
**B32B 27/18**  
**C08J 7/04**  
**C08K 3/36**  
**C09D 1/00**  
**C23C 14/08**  
**G02B 1/11**  
**// C09D163/00**

(21) Application number: **08038453**(22) Date of filing: **26.02.96**(30) Priority: **01.03.95 JP 07 42001**(71) Applicant: **SEIKO EPSON CORP**

(72) Inventor: **TAKESHITA KATSUYOSHI**  
**MIYASHITA KAZUNORI**  
**KINOSHITA ATSUSHI**

(54) **COATING COMPOSITION AND LAMINATE**

## (57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a coating composition comprising complex fine particles composed of a metal oxide, a silane compound and an epoxy (meth)acrylate as main components, capable of making the surface highly hard, excellent in durability, adhesion, etc., forming a reflection preventing film.

CONSTITUTION: This coating composition comprises (A) fine particles composed of at least one or more metal oxides selected from Al, Sn, Sb, Ta, Ce, La, Fe, Zn, W, Zr, In and Ti having 1-100 millimicron particle diameter and/or complex fine particles composed of Si and two or more metal oxides selected from the metal element group, (B) a compound containing at least one or more polymerizable reactive groups (e.g. vinyl, allyl or acrylic groups), (C) an epoxy (meth)acrylate containing both a glycidyl group and a (meth)acryloyl group in one molecule

as main components and preferably (D) silica fine particles having 1-100 millimicron particle diameter and/or an organosilicon compound hydrolyzate and/or its particle condensate.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-295846

(43) 公開日 平成8年(1996)11月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 183/04	PMT		C 0 9 D 183/04	PMT
B 3 2 B 27/18			B 3 2 B 27/18	Z
C 0 8 J 7/04	CFD		C 0 8 J 7/04	CFDA
C 0 8 K 3/36			C 0 8 K 3/36	
C 0 9 D 1/00	PCJ		C 0 9 D 1/00	PCJ
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平8-38453	(71) 出願人	000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)2月26日	(72) 発明者	竹下 克義 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-42001	(72) 発明者	宮下 和典 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
(32) 優先日	平7(1995)3月1日	(72) 発明者	木下 淳 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 鈴木 喜三郎 (外1名)

## (54) 【発明の名称】 コーティング用組成物および積層体

## (57) 【要約】

【課題】 コート被膜自体の十分な染色性および耐久性と、コート被膜表面に無機物質からなる反射防止膜を設けたときの耐久性の双方を満足するコーティング用組成物に関する。

【解決手段】 金属酸化物、シラン化合物およびエポキシ(メタ) アクリレートを主成分とするコーティング用組成物により、コート被膜自体の十分な染色性および耐久性と、コート被膜表面に無機物質からなる反射防止膜を設けたときの耐久性の双方を十分に満足することを可能とした。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも下記の成分 (A) , (B) および (C) を主成分とすることを特徴とするコーティング用組成物。

(A) . 粒径 1~100 ミリミクロンの Al , Sn , Sb , Ta , Ce , La , Fe , Zn , W , Zr , In , Ti から選ばれる 1 種以上の金属酸化物からなる微粒子および/または Si , Al , Sn , Sb , Ta , Ce , La , Fe , Zn , W , Zr , In , Ti から選ばれる 2 種以上の金属酸化物から構成される複合微粒子

(B) . 少なくとも一個以上の重合可能な反応基を有するシラン化合物

(C) . 一分子中にグリシジル基と (メタ) アクリロイル基とを同時に有するエポキシ (メタ) アクリレート

【請求項 2】 下記 (D) 成分を含有することを特徴とする請求項 1 記載のコーティング用組成物。

(D) 粒径 1~100 ミリミクロンのシリカ微粒子および/または一般式が  $Si(OR)^1$  で表される有機ケイ素化合物の加水分解物および/または部分縮合物 (ここで R<sup>1</sup> は炭素数 1 から 8 の炭化水素基、アルキル基を表す)

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載のコーティング用組成物からなるコート被膜表面に無機物質からなる反射防止膜を設けたことを特徴とする積層体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、屈折率が 1.52 以上の合成樹脂製レンズ表面に、基材と同程度の屈折率を有し、耐摩耗性、耐薬品性、耐温水性、耐熱性、耐候性等の耐久性および染色性に優れた透明被膜を提供しさらには、その被膜上に、無機物質からなる反射防止膜 (以後無機蒸着膜と呼ぶ) を設けることを可能としたことを特徴としたコーティング用組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 合成樹脂製レンズ、特にジエチレングリコールビス (アリルカーボネート) 樹脂レンズは、ガラスレンズに比較し、安全性、易加工性、ファッション性などにおいて優れており、さらに近年、反射防止技術、ハードコート技術、ハードコート+反射防止技術の開発により、急速に普及してきた。しかし、ジエチレングリコールビス (アリルカーボネート) 樹脂の屈折率は 1.50 とガラスレンズに比べ低いために、近視用レンズでは外周部がガラスレンズに比べ厚くなるという欠点を有している。このため合成樹脂製眼鏡レンズの分野では、高屈折率樹脂材料によって薄型化を図る技術開発が積極的に行われている。そのための技術提案として、特開昭 59-133211 号公報、特開昭 63-46213 号公報、特開平 2-270859 号公報などでは 1.60 さらにはそれ以上の屈折率を有する高屈折率樹脂材料が

提案されている。

【0003】 一方、プラスチックメガネレンズは傷が付き易いという欠点がある為、シリコン系のハードコート被膜をプラスチックレンズ表面に設ける方法が一般的に行われている。しかし、屈折率が 1.52 以上の高屈折率樹脂レンズに同様の方法を適用した場合には、樹脂レンズとコーティング膜の屈折率差による干渉縞が発生し、外観不良の原因となる。この問題を解決するための技術提案として、特公昭 61-54331 号公報、特公昭 63-37142 号公報のようにシリコン系コーティング組成物に使われている二酸化ケイ素微粒子のコロイド状分散体を高屈折率を有する Al、Ti、Zr、Sn、Sb の無機酸化物微粒子のコロイド状分散体に置き換えるといったコーティング技術が開示されている。また、特開平 1-301517 号公報では、二酸化チタンと二酸化セリウムの複合系ゾルの製造方法が開示されており、特開平 2-264902 号公報では Ti と Ce の複合無機酸化物微粒子、特開平 3-68901 号公報では Ti、Ce および Si の複合無機酸化物を有機ケイ素化合物で処理した微粒子をコーティング組成物に用いる技術が開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、前述の高屈折率コーティング用組成物は、コート被膜自体の十分な染色性および各種耐久性と、無機蒸着膜をその被膜表面に設けたときの各種耐久性の双方を十分に満足させるものは得られていない。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、これらの問題点を解決するため鋭意検討を行ったところ、金属酸化物微粒子、重合可能な反応基を有するシラン化合物、グリシジル基と (メタ) アクリロイル基とを同時に有するエポキシ (メタ) アクリレート [ (メタ) アクリレートとは、メタクリレートとアクリレートとを表す。] を主成分とする組成物を熱硬化もしくは、光硬化と熱硬化を併用して得られるコーティング被膜において、透明性に優れ、且つ染色性および各種耐久性、無機蒸着膜をその被膜表面に設けたときの各種耐久性すべてに優れる性能が得られることを見出した。

【0006】 すなわち本発明は、少なくとも下記の成分 (A) , (B) および (C) を主成分とすることを特徴とするコーティング用組成物およびそのコーティング用組成物からなる被膜表面に無機物質からなる反射防止膜を設けたことを特徴とする積層体に関するものである。

【0007】 (A) . 粒径 1~100 ミリミクロンの Al , Sn , Sb , Ta , Ce , La , Fe , Zn , W , Zr , In , Ti から選ばれる 1 種以上の金属酸化物からなる微粒子および/または Si , Al , Sn , Sb , Ta , Ce , La , Fe , Zn , W , Zr , In , Ti から選ばれる 2 種以上の金属酸化物から構成される複合

微粒子。

【0008】(B)．少なくとも一個以上の重合可能な反応基を有するシラン化合物。

【0009】(C)．一分子中にグリシジル基と(メタ)アクリロイル基とを同時に有するエポキシ(メタ)アクリレート。

【0010】本発明で使用する(A)成分の粒径1~100ミリミクロンのAl, Sn, Sb, Ta, Ce, La, Fe, Zn, W, Zr, In, Tiから選ばれる1種以上の金属酸化物からなる微粒子および/またはSi, Al, Sn, Sb, Ta, Ce, La, Fe, Zn, W, Zr, In, Tiから選ばれる2種以上の金属酸化物から構成される複合微粒子の具体的例としては、

SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,

CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, WO<sub>3</sub>, Zr

O<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>の無機酸化物微粒子を、分散媒たとえば水、アルコール系もしくはその他の有機溶媒にコロイド状に分散させたものである。または、これら無機酸化物の2種以上によって構成される複合微粒子が水、アルコール系もしくはその他の有機溶媒にコロイド状に分散したものである。さらにコーティング液中での分散安定性を高めるためにこれらの微粒子表面を有機ケイ素化合物またはアミン系化合物で処理したものを使用することも可能である。この際用いられる有機ケイ素化合物としては、単官能性シラン、あるいは二官能性シラン、三官能性シラン、四官能性シラン等がある。処理に際しては加水分解性基を未処理で行ってもあるいは加水分解して行ってもよい。また処理後は、加水分解性基が微粒子の-OH基と反応した状態が好ましいが、一部残存した状態でも安定性には何ら問題がない。またアミン系化合物としてはアンモニウムまたはエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、n-プロピルアミン等のアルキルアミン、ベンジルアミン等のアラルキルアミン、ピペリジン等の脂環式アミン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミンがある。これら有機ケイ素化合物とアミン化合物の添加量は微粒子の重量に対して1から15%程度の範囲内で加える必要がある。いずれも粒子径は約1~300nmが好適であり、本発明のコーティング組成物への適用種及び使用量は目的とする被膜性能により決定される。

【0011】また、使用量は全組成物の20~60重量%であることが望ましい。すなわち、20重量%未満では、無機蒸着膜との密着性が不十分となるか、もしくは、塗膜の耐擦傷性が不十分となる。また60重量%を越えると、塗膜にクラックが生じる。また、染色性も不十分となる。

【0012】続いて、(B)成分は、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基、エポキシ基、メルカプト基、シアノ基、イソシアノ基、アミノ基等の重合可能な反応基を有するシラン化合物であり、その具体的な

のとして、ビニルトリアルコキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリ(β-メトキシ-エトキシ)シラン、アリルトリアルコキシシラン、アクリルオキシプロピルトリアルコキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリアルコキシシラン、メタクリルオキシプロピルジアルコキシメチルシラン、γ-グリシドオキシプロピルトリアルコキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリアルコキシシラン、メルカプトプロピルトリアルコキシシラン、γ-アミノプロピルトリアルコキシシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジアルコキシシラン等がある。

【0013】この(B)成分は、2種以上混合して用いてもかまわない。また、加水分解を行ってから用いるか、もしくは硬化した後の被膜に酸処理を行なうか、どちらかの方法を取った方がより有効である。

【0014】(B)成分の使用量は、全組成物の30~70重量%であることが望ましい。すなわち、30重量%未満であると、無機蒸着膜との密着性が不十分となりやすい。また70重量%を越えると、硬化被膜にクラックを生じさせる原因となり好ましくない。

【0015】続いて、(C)成分の一分子中にグリシジル基と(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ(メタ)アクリレートとは、一分子中に2個以上のグリシジル基を有するエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸とのグリシジル基開環反応により得られる。一分子中に2個以上のグリシジル基を有するエポキシ化合物の具体例としては、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、ノナエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ノナプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールヒドロキシヒバリン酸エステルのジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、ジグリセロールジグリシジルエーテル、ジグリセロールトリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ソルビトールテトラグリシジルエーテル、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリス(2-ヒドロ

キシエチル) イソシアヌレートのトリグリシジルエーテル、等の脂肪族エポキシ化合物、イソホロンジオールジグリシジルエーテル、ビス-2, 2-ヒドロキシシクロヘキシルプロパンジグリシジルエーテル等の脂環族エポキシ化合物、レゾルシンジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、オルトフタル酸ジグリシジルエステル、フェノールノボラックポリグリシジルエーテル、クレゾールノボラックポリグリシジルエーテル等の芳香族エポキシ化合物等が挙げられる。

【0016】本発明では(C)成分であるエポキシ(メタ)アクリレートは、染色成分として用いるため、上記した中でも、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシ化合物が特に好ましい。これらエポキシ化合物と反応させるモノカルボン酸含有化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸の他に、グリシジル(メタ)アクリレートまたはヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと0-無水フタル酸のような酸無水物との反応によって得られるモノカルボン酸含有(メタ)アクリレート化合物がある。

【0017】エポキシ化合物とモノカルボン酸含有(メタ)アクリレートとの反応は、上記を混合し、触媒として例えばジメチルアミノエチルメタクリレートなどの3級アミン化合物、又はベンジルトリメチルアンモニウムクロリドなどの4級アミン塩を加え、60℃~110℃に加熱することにより得られる。

【0018】本発明ではコーティング被膜を強靱にするために、1分子中にグリシジル基と、(メタ)アクリロイル基を同時に有するエポキシ(メタ)アクリレートとするのがより好ましい。

【0019】この化合物は、例えばグリセロールトリグリシジルエーテル1モルとアクリル酸1.5モルとを反応させることにより得られる。

【0020】(C)成分の使用量は、全組成物の2~30重量%であることが必要である。すなわち2重量%未満であると染色性が不充分となる。また、30重量%を越えると無機蒸着膜との密着性が不充分となりやすく、好ましくない。

【0021】また、被膜の屈折率の調整または被膜の耐久性を更に向上させるために(D)成分を含有することも可能である。

【0022】(D)成分の粒径1~100ミリミクロンのシリカ微粒子の効果的な例としては、シリカゾルおよびシリカ微粒子がある。シリカゾルとは分散媒たとえば

水、アルコール系もしくはその他の有機溶媒に、高分子量無水ケイ酸をコロイド状に分散させたものである。また粉末状シリカ微粒子は、コロイド状シリカの表面を疎水化処理された粉末であり、いずれも市販されているものである。この発明の目的のためには平均粒子径1~100ミリミクロンのものが使用されるが、好ましくは5~30ミリミクロンの径のものが使用される。粒子径が1ミリミクロン以下であると微粒子状シリカが安定に存在せず、一定した品質が得られない。また100ミリミクロン以上であるとコーティング被膜が白濁するという問題が生じる。

【0023】また、一般式が $Si(OR')_4$ で表される四官能シラン化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラアセトキシシラン、テトラアリロキシシラン、テトラキス(2-メトキシエトキシ)シラン、テトラキス(2-エチルブトキシ)シラン、テトラキス(2-エチルヘキシロキシ)シラン等があげられる。これらは単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。また、これらは無溶媒下またはアルコール等の有機溶剤中で、酸の存在下で加水分解して使用の方が好ましい。

【0024】このようにして得られるコーティング用組成物は、必要に応じ、溶剤に希釈して用いることができる。溶剤としては、アルコール類、エステル類、ケトン類、エーテル類、芳香族類等の溶剤が用いられる。

【0025】尚、本発明のコーティング組成物は上記成分の他に必要に応じて、少量の界面活性剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、分散染料・油溶染料・蛍光染料・顔料、フォトクロミック化合物、ヒンダードアミン・ヒンダードフェノール系等の耐光耐熱安定剤等を添加しコーティング液の塗布性および硬化後の被膜性能を改良することもできる。

【0026】さらに、本発明のコーティング組成物の塗布にあたっては、基材レンズと被膜の密着性を向上させる目的で、基材表面をあらかじめアルカリ処理、酸処理、界面活性剤処理、無機あるいは有機物の微粒子による研磨処理、プライマー処理またはプラズマ処理を行うことが効果的である。

【0027】また、塗布・硬化方法としては、ディッピング法、スピナー法、スプレー法あるいはフロー法によりコーティング液を塗布した後、40~200℃の温度で数時間加熱乾燥することにより、被膜を形成することができる。特に熱変形温度が100℃未満の基材に対しては治工具でレンズ基材を固定する必要のないスピナー法が好適である。

【0028】また、シラノールあるいは、エポキシ化合物の硬化触媒を添加することも有用である。

【0029】好ましい硬化触媒としては、過塩素酸、過

10

20

30

40

50

塩素酸アンモニウム、過塩素酸マグネシウム等の過塩素酸類、Cu (II)、Zn (II)、Co (II)、Ni (I)、Be (II)、Ce (III)、Ta (III)、Ti (III)、Mn (III)、La (III)、Cr (III)、V (III)、Co (III)、Fe (III)、Al (III)、Ce (IV)、Zr (IV)、V (IV) 等を中心金属原子とするアセチルアセトネート、アミン、グリシン等のアミノ酸、ルイス酸、有機酸金属塩等が挙げられる。この中でも最も好ましい硬化触媒としては、過塩素酸マグネシウム、Al (III)、Fe (III) のアセチルアセトネートが挙げられる。添加量は、固形分濃度の0.01~5.0%の範囲内が望ましい。

【0030】また、硬化被膜の膜厚としては、0.05~30 $\mu$ であることが好ましい。すなわち、0.05 $\mu$ 未満では、基本となる性能が出ず、30 $\mu$ を越えると、表面の平滑性が損なわれたり、光学的歪が発生する為好ましくない。

【0031】その塗布方法としては、浸漬法、スプレー法、ロールコート法、スピンコート法、フローコート法等が挙げられる。

【0032】本発明における無機物質からなる反射防止膜を形成する被膜化方法としては、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法等が挙げられる。真空蒸着法においては、蒸着中にイオンビームを同時に照射するイオンビームアシスト法を用いてもよい。また、膜構成としては、単層反射防止膜もしくは多層反射防止膜のどちらを用いてもかまわない。

【0033】使用される無機物の具体例としては、SiO<sub>2</sub>、SiO、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、TiO、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CeO<sub>2</sub>、MgO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>などが挙げられる。これらの無機物は単独で用いるかもしくは2種以上の混合物を用いる。

【0034】また、反射防止膜を形成する際には、ハードコート膜の表面処理を行なうことが望ましい。この表面処理の具体的例としては、酸処理、アルカリ処理、紫外線照射処理、アルゴンもしくは酸素雰囲気中での高周波放電によるプラズマ処理、アルゴンや酸素もしくは窒素などのイオンビーム照射処理などが挙げられる。

【0035】以下、実施例により更に詳細に説明する。

#### 【0036】

【発明の実施の形態】実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0037】実施例-1

##### (1) エポキシアクリレートの合成

温度計、還流器を取り付けた1lのフラスコに、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル (ナガセ化成工業 (株) 製; 商品名「デナコールEX-321」) 580g、アクリル酸112g、ジメチルアミノエチルメ

タクリレート3g、ハイドロキノンメチルエーテル0.4g、ブチルセロソルブ173gを入れ、攪拌を行ないながら、70℃で2時間、80℃で2時間、続いて90℃で6時間反応させてエポキシアクリレート (EA-1) を得た。得られたエポキシアクリレートは、APH A150、酸化0.05であった。

#### 【0038】(2) 塗液の調整

メタノール1000g、1, 4-ジオキサン592.7g、メチルセロソルブ分散二酸化チタン-三酸化鉄-二酸化ケイ素複合微粒子ゾル (触媒化成工業 (株) 製、固形分濃度20重量%) 1988.7g、メタノール分散コロイド状シリカ (触媒化成工業 (株) 製、商品名「オスカル1132」、固形分濃度30重量%) 221.6gを混合した後、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン523.1gを混合した。この混合液に0.05N塩酸水溶液144gを攪拌しながら滴下し、さらに4時間攪拌後一昼夜熟成させた。この液にEA-1を518.6g添加した後過塩素酸マグネシウム11.7g、シリコン系界面活性剤 (日本ユニカー (株) 製、商品名「L-7001」) 1.5gおよびヒンダードアミン系光安定剤 (三共 (株) 製、商品名「サノールLS-770」) 5.3gを添加し4時間攪拌後一昼夜熟成させて塗液とした。

#### 【0039】(3) 塗布および硬化

このようにして得られた塗液で、アルカリ処理を施した屈折率1.60眼鏡レンズ (セイコーエプソン (株) 製、セイコーハイレードSMX用レンズ生地) に浸漬法にて塗布を行なった。引き上げ速度は、23cm/minとした。塗布後80℃で20分間風乾した後110℃で180分間焼成を行なった。このようにして得られた硬化被膜の厚みは約2ミクロンであり、外観、染色性共に優れたものであった。

#### 【0040】実施例-2

実施例-1で得られたレンズに、それぞれ以下の方法で無機物質からなる反射防止コート薄膜の形成を行なった。

#### 【0041】(1) 反射防止薄膜の形成

上記の方法で得られたレンズをプラズマ処理 (アルゴンプラズマ400W×60秒) を行なった後、基板から大気にむかって順に、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>の5層からなる反射防止多層膜を真空蒸着法 (真空器械工業 (株) 製; BMC-1000) にて形成を行なった。各層の光学的膜厚は、最初のSiO<sub>2</sub>層、次のZrO<sub>2</sub>とSiO<sub>2</sub>の等価膜層および次のZrO<sub>2</sub>層、最上層のSiO<sub>2</sub>層がそれぞれ $\lambda/4$ となる様に形成した。なお、設計波長 $\lambda$ は520nmとした。

【0042】得られた多層膜の反射干渉色は緑色を呈し、全光線透過率は98%であった。

#### 【0043】(2) 試験および評価結果

実施例-1で得られたレンズ (以下ハードコートレンズ

と呼ぶ) および実施例-2 で得られたレンズ (以下ハードマルチコートレンズと呼ぶ) をそれぞれ次に述べる方法で試験を行ない、その結果を表1に示した。

【0044】 (a) 耐摩耗性: ボンスター#0000 スチールウール (日本スチールウール (株) 製) で1Kgの荷重をかけ、10往復、表面を摩擦し、傷ついた程度を目視で次の段階に分けて評価した。

【0045】

A: 1cm×3cmの範囲に全く傷がつかない。

B: 上記範囲内に1~10本の傷がつく。

C: 上記範囲内に10~100本の傷がつく。

D: 無数の傷がついているが、平滑な表面が残っている。

E: 表面についた傷のため、平滑な表面が残っていない。

【0046】 (b) 耐水・耐薬品性: 水、アルコール、灯油中に48時間浸漬し、表面状態に変化のないものを良とした。

【0047】 (c) 耐酸・耐洗剤性: 0.1N塩酸及び1%ママレモン (ライオン油脂 (株) 製) 水溶液に12時間浸漬し、表面状態に変化のないものを良とした。

【0048】 (d) 密着性: 基材とハードコート膜およびハードコート膜とマルチコート膜との密着性は、JISD-0202に準じてクロスカットテープ試験によって行なった。即ち、ナイフを用い基材表面に1mm間隔に切れ目を入れ、1平方mmのマス目を100個形成させる。次に、その上へセロファン粘着テープ (ニチバン (株) 製 商品名「セロテープ」) を強く押し付けた後、表面から90度方向へ急に引っ張り剥離した後コート被膜の残っているマス目をもって密着性指標とした。

【0049】 (e) 耐候性: キセノンランプによるサンシャインウェザーメーターに400時間暴露した後の表面状態に変化のないものを良とした。

【0050】 (f) 耐熱性 (冷却サイクル性): 70℃の温風中に1時間保存した後表面状態を調べた。更に-5℃で15分、60℃で15分のサイクルを5回繰り返して、表面状態に変化のないものを良とした。

【0051】 (g) 耐久性: 耐久性は本質的に密着性の接続であると考え、(a) から (f) の試験を行なったものについて、上記のクロスカットテープ試験を行ないコート膜に剥離のないものを良とした。

【0052】 (h) 染色性 (ハードコートレンズのみ): 92℃の純水1リットルに、セイコーブラックスダイヤコート用染色剤アンバーDを2g分散させ染色液を調整した。

【0053】 この染色液に、5分間浸漬させ染色を行ない、染色ムラがなく、かつ全光線透過率が染色前と染色後の差が30%以上のものを良とした。

【0054】 実施例-3

(1) エポキシアクリレートの合成

温度計、還流器を取り付けた1lのフラスコに、グリセロールジグリシジルエーテル (ナガセ化成工業 (株) 製; 商品名「デナコールEX-313」) 580g、アクリル酸144g、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド3g、ハイドロキノンメチルエーテル0.4g、ブチルセロソルブ181gを入れ攪拌を行ないながら、70℃で2時間、80℃で6時間反応させてエポキシアクリレート (EA-2) を得た。得られたエポキシアクリレートは、APHA150、酸化0.05であった。

10 【0055】 (2) 塗液の調整

ブチルセロソルブ395g、メチルセロソルブ分散二酸化セリウム-二酸化チタン-二酸化ケイ素複合微粒子ゾル (触媒化成工業 (株) 製、商品名「オプトレイク1832」固形分濃度20wt%) 409.6gを混合した後、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン124.5gを混合した。この混合液に0.05N塩酸水溶液35gを攪拌しながら滴下を行ない4時間攪拌後一昼夜熟成させた。この液にEA-2を35g添加した後アルミニウムアセチルアセトネート2.0g、シリコン系界面活性剤 (日本ユニカー (株) 製; 商品名「FZ-2110」) 0.3gおよびフェノール系酸化防止剤 (川口化学工業 (株) 製、商品名「アンテージクリスタル」) 0.7gを添加し4時間攪拌後一昼夜熟成させて塗液とした。

【0056】 (3) 塗布および硬化

このようにして得られた塗液で、屈折率1.66眼鏡レンズ (セイコーエプソン (株) 製、セイコースーパーソブリン用レンズ生地) にスピンナー法にて塗布を行なった。

30 【0057】 コーティング条件は以下の通りである。

【0058】 回転数 500rpmで10秒 (この間に塗液を塗布)

回転数 2000rpmで 1秒

回転数 500rpmで 5秒

塗布後80℃で20分間風乾した後、130℃で120分間焼成を行なった。このようにして得られた硬化被膜の厚みは約2.3ミクロンであり、外観、染色性共に優れたものであった。

【0059】 (4) 試験および評価結果

40 このようにして得られたレンズは実施例-1と同様の方法で試験を行ない、その結果を表1に示した。

【0060】 実施例-4

(1) 反射防止薄膜の形成

上記の方法で得られたレンズをプラズマ処理 (アルゴンプラズマ400W×60秒) を行なった後、基板から大気に向かって順に、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>の4層からなる反射防止多層膜を真空蒸着法 (真空器械工業 (株) 製; BMC-1000) にて形成を行なった。各層の光学的膜厚は、最初のZrO<sub>2</sub>とSiO<sub>2</sub>の等価膜厚および次のZrO<sub>2</sub>層、最上層のSiO<sub>2</sub>層がそ

れぞれ  $\lambda/4$  となる様に形成した。なお、設計波長  $\lambda$  は 520 nm とした。

【0061】得られた多層膜の反射干渉色は緑色を呈し、全光線透過率は 98% であった。

#### 【0062】(2) 試験および評価結果

このようにして得られたレンズは実施例-2と同様の方法で試験を行ない、その結果を表1に示した。

#### 【0063】実施例-5

##### (1) エポキシメタクリレートの合成

温度計、還流器を取り付けた 1 l のフラスコに、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル (ナガセ化成工業 (株) 製; 商品名「デナコール EX-212」) 600 g、メタクリル酸 189 g、ジメチルアミノエチルメタクリレート 3 g、ハイドロキノンメチルエーテル 0.4 g、ブチルセロソルブ 338 g を入れ攪拌を行ないながら、70℃で2時間、80℃で2時間、続いて90℃で6時間反応させてエポキシメタクリレート (EA-3) を得た。得られたエポキシメタクリレートは、APHA 180、酸化 0.05 であった。

##### 【0064】(2) 塗液の調整

イソプロピルセロソルブ 368.3 g、純水 92.1 g およびメタノール分散二酸化スズ-二酸化タングステン複合微粒子ゾル (日産化学工業 (株) 製、固形分濃度 30 wt%) 287.2 g を混合した後、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 54.8 g および  $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 62.6 g およびテトラメトキシシラン 16.8 g を混合した。この混合液に 0.05 N 塩酸水溶液 41.5 g を攪拌しながら滴下した。さらに5時間攪拌後一昼夜熟成させた。この液に EA-3 を 76.3 g、アセチルアセトン Fe (III) 塩 1.5 g およびシリコン系界面活性剤 (日本ユニカー (株) 製; 商品名「L-7604」) 0.3 g を添加し4時間攪拌後一昼夜熟成させて塗液とした。

##### 【0065】(3) 塗布および硬化

このようにして得られた塗液で、屈折率 1.58 のポリカーボネート射出成形眼鏡レンズにスピンナー法にて塗布を行なった。コーティング条件は、実施例-3と同様な方法で行なった。

【0066】塗布後 80℃で15分間風乾した後、130℃で2時間焼成を行なった。このようにして得られた硬化被膜の厚みは約 2.1 ミクロンであり、外観、染色性共に優れたものであった。

##### 【0067】(4) 反射防止薄膜の形成

上記の方法で得られたレンズを実施例-4の  $ZrO_2$  を  $ZrO_2$  と Ti 酸化物の混合物 ( $ZrO_2$  / Ti 酸化物 = 65/35 (重量比)) に変更したこと以外は、同様の方法で反射防止膜を形成した。

【0068】得られた多層膜の反射干渉色は緑色を呈し、全光線透過率は 98.5% であった。

##### 【0069】(5) 試験および評価結果

このようにして得られたレンズは実施例-2と同様の方法で試験を行ない、その結果を表1に示した。なお、染色性はハードコートレンズの状態 で評価を行なった。

#### 【0070】実施例-6

##### (1) エポキシメタクリレートの合成

温度計、還流器を取り付けた 1 l のフラスコに、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル (ナガセ化成工業 (株) 製; 商品名「デナコール EX-921」) 615 g、メタクリル酸 129 g、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド 3 g、ハイドロキノンメチルエーテル 0.4 g、ブチルセロソルブ 319 g を入れ攪拌を行ないながら、70℃で2時間、80℃で2時間、続いて90℃で6時間反応させてエポキシメタクリレート (EA-4) を得た。得られたエポキシメタクリレートは、APHA 200、酸化 0.05 であった。

##### 【0071】(2) 塗液の調整

メチルセロソルブ 915.6 g、水分散五酸化アンチモン微粒子ゾル (日産化学工業 (株) 製、固形分濃度 30 wt%) 1244.4 g を混合した後、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン 211.7 g および  $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 211.7 g を混合した。この混合液に 0.05 N 塩酸水溶液 93 g を攪拌しながら滴下を行ない4時間攪拌後一昼夜熟成させた。この液に EA-4 を 321 g 添加した後第一塩化スズ 3.5 g、シリコン系界面活性剤 (ビッグケミー (株) 製; 商品名「BYK-300」) 0.1 g を添加し4時間攪拌後一昼夜熟成させて塗液とした。

##### 【0072】(3) 塗布および硬化

このようにして得られた塗液で、屈折率 1.56 眼鏡レンズ (セイコーエプソン (株) 製、セイコーブラックス IIGX 用レンズ生地) スプレー法にて塗布を行なった。

【0073】スプレーは、イワタワイダー 61 (岩田塗装機 (株) 製; ノズル口径 1 mm) を用い、スプレー圧力 3 K g / 平方 cm、塗料吐出量 100 ml / min でおこなった。

【0074】塗布後 80℃で10分間風乾した後 130℃で2時間焼成を行なった。このようにして得られた硬化被膜の厚みは約 4 ミクロンであり、外観、染色性共に優れたものであった。

##### 【0075】(4) 試験および評価結果

このようにして得られたレンズは実施例-1と同様の方法で試験を行ない、その結果を表1に示した。

#### 【0076】実施例-7

##### (1) 反射防止薄膜の形成

実施例-6 で得られたレンズを酸素ガスによるイオンビーム照射処理 (加速電圧 500 V × 60 秒) を行なった後、基板から大気にむかって順に、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $SiO_2$  の 5 層からなる反射防止多層膜を真空蒸着法 (真空器械工業 (株) 製; BMC-1000) にて形成を行なった。その際4層目の Ti



O<sub>2</sub> をイオンビームアシスト蒸着により成膜を行った。蒸着各層の光学的膜厚は、最初の SiO<sub>2</sub>、次の ZrO<sub>2</sub> と SiO<sub>2</sub> の等価膜層が  $\lambda/4$ 、TiO<sub>2</sub> 層が  $\lambda/2$ 、最上層の SiO<sub>2</sub> 層が  $\lambda/4$  となる様に形成した。なお、設計波長  $\lambda$  は 520nm とした。

【0077】得られた多層膜の反射干渉色は緑色を呈し、全光線透過率は 99% であった。

【0078】(2) 試験および評価結果  
このようにして得られたレンズは実施例-2 と同様の方法で試験を行ない、その結果を表 1 に示した。

【0079】比較例-1  
実施例-1 において、EA-1 を添加しないこと以外はすべて同様な方法でレンズに塗布を行なった。

【0080】このようにして得られたレンズを同様の方法で試験を行ない、その結果を表 1 に示した。

【0081】比較例-2  
実施例-3 において、メチルセロソルブ分散二酸化セリウム-二酸化チタン-二酸化ケイ素複合微粒子ゾルの代わりに水分散コロイド状シリカ（触媒化成工業（株）製、商品名「Cataloid SN」、固形分濃度 20

\* 重量%) を使用したこと以外は、すべて実施例-3 と同様の方法でレンズに塗布を行なった。

【0082】このようにして得られたレンズを実施例-1 と同様の方法で試験を行ない、その結果を表 1 に示した。

【0083】比較例-3  
実施例-3 において、EA-2 の代わりにグリセロールジグリシジルエーテルを添加すること以外はすべて同様な方法でレンズに塗布を行なった。

10 【0084】このようにして得られたレンズを実施例-1 と同様の方法で試験を行ない、その結果を表 1 に示した。

【0085】比較例-4  
比較例-3 で得られたレンズを実施例-4 と同様な方法で、反射防止膜の形成を行なった。

【0086】このようにして得られたレンズを実施例-2 と同様の方法で試験を行ない、その結果を表 1 に示した。

【0087】

【表 1】

No.	外観	(a) 耐摩耗 性	(b) 耐水耐 薬品性	(c) 耐酸耐 洗剤性	(d) 密着性	(e) 耐候性	(f) 耐熱性	(g) 耐久性	(h) 染色性	全光線 透過率
実施例-1	◎	A	○	○	100/100	○	○	○	○	92%
-2	◎	A	○	○	100/100	○	○	○	-	98%
-3	◎	A	○	○	100/100	○	○	○	○	92%
-4	◎	A	○	○	100/100	○	○	○	-	98%
-5	◎	A	○	○	100/100	○	○	○	○	99%
-6	◎	B	○	○	100/100	○	○	○	○	92%
-7	◎	A	○	○	100/100	○	○	○	-	99%
比較例-1	◎	A	○	○	100/100	○	○	○	×	92%
-2	×	A	○	○	100/100	○	○	○	○	92%
-3	◎	B	○	○	100/100	○	○	○	×	92%
-4	◎	C	×	○	0/100	×	×	×	-	98%

◎：優れている    ○：良を示す    ×：不良を示す

【0088】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明により表面の高硬化化が可能となり、かつ良好な染色性と無機物からなる反射防止膜との密着性（耐久性）とを同時に得ることができた。即ちプラスチックレンズ材料として、

（メタ）アクリル樹脂をはじめとしてスチレン樹脂、カーボネート樹脂、アリル樹脂、アリルカーボネート樹脂、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ウレタン樹脂更に新たなモノマーやコモノマーの重合体等各種機能をもった樹脂に応用し得られる。

※

※【0089】優れた耐擦傷性と良好な染色性および良好な無機物からなる反射防止膜との密着性（耐久性）を兼ね備えたプラスチック材料は、眼鏡レンズ、カメラレンズ、光ビーム集光レンズや光拡散用レンズとして民生用或いは産業用に広く応用することができる。更に本発明による効果は、ウォッチガラスやディスプレイ用カバーガラス等の透明ガラスやカバーガラス等の光学用途の透明プラスチック全般に応用利用が可能であり、得られる効果は多大である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/08			C 2 3 C 14/08	N
G 0 2 B 1/11			C 0 9 D 163/00	P J Q
// C 0 9 D 163/00	P J Q		G 0 2 B 1/10	A